

DOI: 10.7652/xjtuxb201812013

高温水蒸气氛围中煤燃烧特性研究

要雅姝, 温渡, 周屈兰, 李娜

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对煤燃烧过程中产生大量 NO_x 的问题, 提出了在燃烧系统中加入高温水蒸气来实现低氮燃烧的方案, 并对此进行了热力学计算和实验研究。根据标准摩尔反应吉布斯自由能变、标准摩尔反应焓和平衡常数, 理论计算了加入高温水蒸气后煤的挥发分燃烧过程中各反应发生的可能性和限度。反应路径推测的结果表明: 高温水蒸气氛围中, 在煤燃烧的温度区间内可能进行 N 元素转化为 N_2 的反应。利用 HSC Chemistry 软件计算了过量空气系数不同时, 在系统中加入不同含量的高温水蒸气后的平衡态组分。热力学计算结果表明: 当过量空气系数在 0.6~0.8、温度在 700~800 °C 时, 向燃烧体系中加入高温水蒸气可以抑制 NO_x 生成; 高温水蒸气的含量增加时, NO_x 减少率增加。利用煤粉固定床燃烧实验系统进行了在水蒸气和空气氛围中煤粉的燃烧特性实验。实验结果表明: 加入高温水蒸气抑制了 NO_x 的生成, 且优于计算结果; NO_x 减少率与水蒸气体积分数呈现非线性关系。该研究可为煤的低氮燃烧提供经济高效的参考方案。

关键词: 煤燃烧; 低氮燃烧; 水蒸气

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2018)12-0084-09

Study on Combustion Characteristics of Coals in High Temperature Water Vapor Atmospheres

YAO Yashu, WEN Du, ZHOU Qulan, LI Na

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A scheme of adding high temperature water vapor to the combustion system to achieve low-nitrogen combustion is proposed to reduce NO_x production during coal combustion, and its thermodynamic calculation and experimental research are carried out. Firstly, the possibility and limitation of the reactions in the volatile combustion process of coal after adding high temperature water vapor are examined by theoretical calculation based on the standard molar reaction Gibbs free energy change, the standard molar enthalpy and the equilibrium constant. Results of reaction path speculation show that in the high temperature water vapor atmosphere, the reactions of converting N element to N_2 occur in the temperature range of coal combustion. Secondly, in reactions with various excess air coefficients, the equilibrium components after adding different concentrations of high temperature water vapor are calculated using the software HSC Chemistry. Results of the thermodynamic calculation show that the reaction of NO_x precursor to N_2 happens in a wide temperature range; when the temperature ranges from 700 to 800 and excess air coefficient lies between 0.6 and 0.8, the formation of NO_x significantly reduces by adding high

收稿日期: 2018-04-02。 作者简介: 要雅姝(1994—), 女, 硕士生; 周屈兰(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家重点研究计划资助项目(2016YFC0801904); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-13-0468)。

网络出版时间: 2018-10-25

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20181023.1652.016.html>

temperature water vapor; Reduction rate of NO_x increases with the concentration of high temperature water vapor increasing. Eventually, the combustion characteristics of pulverized coal in water vapor and air atmosphere are tested in a pulverized coal fixed bed combustion experiment system. It shows that the formation of NO_x is inhibited by adding high temperature water vapor and the effect is better than the result of the thermodynamic calculation, and the NO_x reduction rate has a nonlinear relation with the water vapor concentration and the temperature. This study may provide an economical and efficient reference solution to low NO_x combustion of coal.

Keywords: coal combustion; low NO_x combustion; water vapor

燃煤产生的 NO_x 是大气污染的主要原因之一,经济有效地控制 NO_x 排在工业上具有重要意义^[1-2]。Tigges 等早在 1996 年就利用低 NO_x 燃烧器燃烧不同种类的煤发现, NO_x 的排放量随挥发分含量的增加而减少^[3]。煤的挥发分气体主要有 H_2 、 H_2O 、 CO 、 CH_4 等,其中 H_2 和 H_2O 的含量最高,摩尔分数均可达 30% 左右,那么很可能是 H_2 和 H_2O 中的 H 元素影响了燃烧过程,从而使煤燃烧的 NO_x 生成量减少,而向锅炉中加入水蒸气无疑是增加 H 元素最简单有效的方法。

国内外关于水蒸气影响煤燃烧的着火、燃尽过程已经有很多研究^[4-7],近年来针对水蒸气的加入对 NO_x 生成的影响也取得了一些成果。Acute 等在煤粉富氧燃烧过程加入水蒸气,发现 NO 的生成量减少,他们认为这是因为水蒸气与煤焦发生气化反应产生了还原性气体 CO 和 H_2 ^[8]。武洋仿等发现随挥发分减少,加入水蒸气对 HCN、 NH_3 生成量的影响减小^[9],因此本文作者推测在无烟煤燃烧过程中,水蒸气对 HCN、 NH_3 等 NO_x 前驱体生成几乎没有影响。苟湘等在固定床反应器上进行了煤粉燃烧实验发现,在温度较高、氧气浓度较低条件下,水蒸气的加入可以使 NO 的生成量减少,同时可加速煤粉的燃烧,促进煤粉的燃尽^[10]。田路泞等研究了在流化床富氧燃烧过程中,水蒸气的加入对黄陵烟煤和晋城无烟煤 NO 析出的影响发现,加入水蒸气可明显抑制 NO 生成,但随着氧气浓度的上升,NO 析出增多。晋城无烟煤是低挥发分煤,与黄陵烟煤相比,在水蒸气作用下 NO 抑制作用更加明显^[11],这说明水蒸气对低挥发分煤生成 NO 的抑制更加有效。

基于以上研究可以发现,水蒸气的加入可以减少 NO 生成,且对于低挥发分煤抑制效果更加明显;水蒸气不影响 HCN、 NH_3 等 NO_x 前驱体的生成量,因此推测加入水蒸气会直接改变燃烧的反应路径,从而更多地挥发分 N 转化为 N_2 ,以达到低 NO_x 燃烧的效果。

煤的燃烧分为预热干燥阶段、挥发分析出并着火阶段、燃烧阶段和燃尽阶段^[12],燃烧过程为多相过程,研究这一问题十分复杂。由于煤燃烧时燃料型 NO_x 占大多数,燃料中的 N 元素大部分以 NH_3 、HCN 的形式和挥发分一同析出^[13],因此本文主要研究 NH_3 、HCN 与 O_2 、 H_2O 的反应。同时,水的比热容大,对燃料的燃烧温度具有很大影响,因此采用高温水蒸气,从而尽可能降低水蒸气对反应体系温度场的影响。基于上述前提,本文理论推导了加入高温水蒸气后煤燃烧系统中可能发生的反应,并计算了反应发生的限度;利用最小吉布斯自由能原理进行热力学计算,探究不同温度下不同含量的高温水蒸气加入后对平衡体系 NO_x 生成量的影响;建立了煤粉固定床燃烧实验系统,探讨了水蒸气的浓度对 NO_x 生成量的影响。

1 高温水蒸气氛围中煤燃烧反应路径推测

1.1 计算方法和数据

本文关注挥发分燃烧中 N 元素的转化,热力学计算仅考虑和 NO_x 前驱体 HCN、 NH_3 相关的反应。系统中存在 HCN、 NH_3 、 O_2 、 H_2O 、C 等物质^[13],根据原子守恒定律推测可能的反应,计算标准反应吉布斯自由能变 ΔH 、标准摩尔焓变 ΔG 以及化学平衡常数 K ,判断反应发生的方向和限度。当温度分别为 1 100、1 200、1 300 K 时,煤的挥发分燃烧过程中可能发生的部分反应的计算结果见表 1。

1.2 高温水蒸气氛围中煤燃烧反应路径推测

针对挥发分燃烧体系中加入水蒸气后可能发生的反应进行推测,可以得到以下结论:

- (1) NH_3 和 HCN 在氧气含量不同时发生反应,会生成不同种类和配比的 NO_x ;
- (2) 在煤燃烧的温度区间内可能进行 HCN 和 NH_3 被水氧化为 N_2 的反应;
- (3) 某些还原性气体将 NO_x 还原为 N_2 ;

表 1 煤的挥发分燃烧过程中可能发生的部分反应的计算结果

反应序号	反应方程式	<i>T</i> /K	$\Delta H/\text{K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K/\text{K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	$2\text{HCN}+2\text{O}_2\longrightarrow2\text{NO}+2\text{CO}+\text{H}_2$	1 100	−310.400	−461.440	8.17×10^{21}
		1 200	−313.100	−475.140	4.81×10^{20}
		1 300	−311.880	−488.780	4.35×10^{19}
2	$4\text{HCN}+5\text{O}_2\longrightarrow4\text{NO}+4\text{CO}+2\text{H}_2\text{O}$	1 100	−1 117.730	−1 297.210	3.98×10^{61}
		1 200	−1 124.200	−1 313.420	1.49×10^{57}
		1 300	−1 122.700	−1 329.420	2.59×10^{53}
3	$4\text{NH}_3+5\text{O}_2\longrightarrow4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$	1 100	−906.994	−1 111.300	5.92×10^{52}
		1 200	−908.956	−1 129.790	1.51×10^{49}
		1 300	−911.054	−1 148.110	1.35×10^{46}
4	$4\text{NH}_3+7\text{O}_2\longrightarrow4\text{NO}_2+6\text{H}_2\text{O}$	1 100	−1 140.610	−1 009.240	8.39×10^{47}
		1 200	−1 142.220	−997.224	2.56×10^{43}
		1 300	−1 143.870	−985.076	3.78×10^{39}
5	$2\text{HCN}+4\text{H}_2\text{O}\longrightarrow\text{N}_2+2\text{CO}_2+5\text{H}_2$	1 100	−61.910	−239.500	2.37×10^{11}
		1 200	−61.660	−255.740	1.36×10^{11}
		1 300	−57.670	−272.160	8.63×10^{10}
6	$\text{NH}_3+\text{C}\longrightarrow\text{HCN}+\text{H}_2$	1 100	188.526	24.591	6.79×10^{-2}
		1 200	189.564	9.684	3.78×10^{-1}
		1 300	188.497	−5.220	1.62×10^0
7	$4\text{NH}_3+6\text{NO}\longrightarrow5\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$	1 100	−1 811.560	−1 876.350	1.26×10^{89}
		1 200	−1 813.730	−1 882.140	8.51×10^{81}
		1 300	−1 815.990	−1 887.760	7.08×10^{75}

(4)大部分生成 NO_x 和 N₂ 的反应均为放热反应。

2 高温水蒸气氛围中煤燃烧平衡态热力学计算

本节给出了煤挥发分燃烧过程中当时间趋于无穷大时,平衡态组分与温度、过量空气系数、水蒸气浓度之间的关系。

2.1 氧气含量不同时平衡态气体组分与温度之间的关系

2.1.1 计算方法与工况设定 采用 HSC Chemistry 软件,利用平衡态时吉布斯自由能最小的原理^[14],计算挥发分燃烧过程中的气体比例^[13,15-16],对设定的反应物和可能的产物在一定温度下的吉布斯自由能进行迭代计算,得到高温水蒸气氛围中煤燃烧平衡态下的各物质的量 *n*,表 2 给出了氧气含量不同时平衡态组分与温度之间关系的计算工况表。为方便对氧气含量进行设定,引用过量空气系数 α 的概念。过量空气系数是燃烧 1 kg 燃料实际供给的氧气的量与理论上完全燃烧 1 kg 燃料所需的氧气的量之比。此处将 C、H、N 这 3 种元素分别

生成 CO₂、H₂O 和 N₂ 时所需要的氧气量设定为理论氧气量。

2.1.2 高温水蒸气氛围中煤燃烧平衡态热力学计算结果 为方便描述,引入 NO_x 减少率,即加入水蒸气后 NO_x 减少的量的体积与不加水蒸气时 NO_x 生成的量的体积的百分比。不同过量空气系数下 NO_x 减少率随温度的变化如图 1 所示。

由图 1 可以看出,就 NO 而言,在 $\alpha=0.6$ 和 $\alpha=0.8$ 两种情况下,水蒸气的加入对 NO_x 的抑制作用比较明显,NO_x 减少率可达到 5% 左右,其中 $\alpha=0.6$ 时,NO 在 600~1 000 ℃ 这一相对较大的温度区间内都可以表现出比较好的效果,但在欠氧环境下加入高温水蒸气可能存在燃烧不完全的问题。在实际火力电厂的工程应用中,煤粉在锅炉中燃烧需要先通过一次风在欠氧环境中输送煤粉,同时使得煤粉完成挥发分析出过程,再通过二次风输送足够的氧气用于燃烧,最后通过三次风使煤粉燃尽。由于一次风的作用不在于完全燃烧,所以风量低于完全燃烧所需的风量,所以可将水蒸气 and 一次风一同加入体系中,既营造了欠氧的环境,又不影响燃烧过程。

表 2 氧气含量不同时平衡态组分与温度之间关系的计算工况表

α	$T/^{\circ}\text{C}$	n/mol				$\varphi(\text{H}_2\text{O})/\%$
		HCN	NH_3	O_2	H_2O	
0.2	25~1 500	1.4	3.8	1.56	0	0
0.2	25~1 500	1.4	3.8	1.56	0.47	30
0.4	25~1 500	1.4	3.8	3.12	0	0
0.4	25~1 500	1.4	3.8	3.12	0.94	30
0.6	25~1 500	1.4	3.8	4.68	0	0
0.6	25~1 500	1.4	3.8	4.68	1.40	30
0.8	25~1 500	1.4	3.8	6.24	0	0
0.8	25~1 500	1.4	3.8	6.24	1.87	30
1.0	25~1 500	1.4	3.8	7.80	0	0
1.0	25~1 500	1.4	3.8	7.80	2.34	30
1.2	25~1 500	1.4	3.8	9.36	0	0
1.2	25~1 500	1.4	3.8	9.36	2.81	30

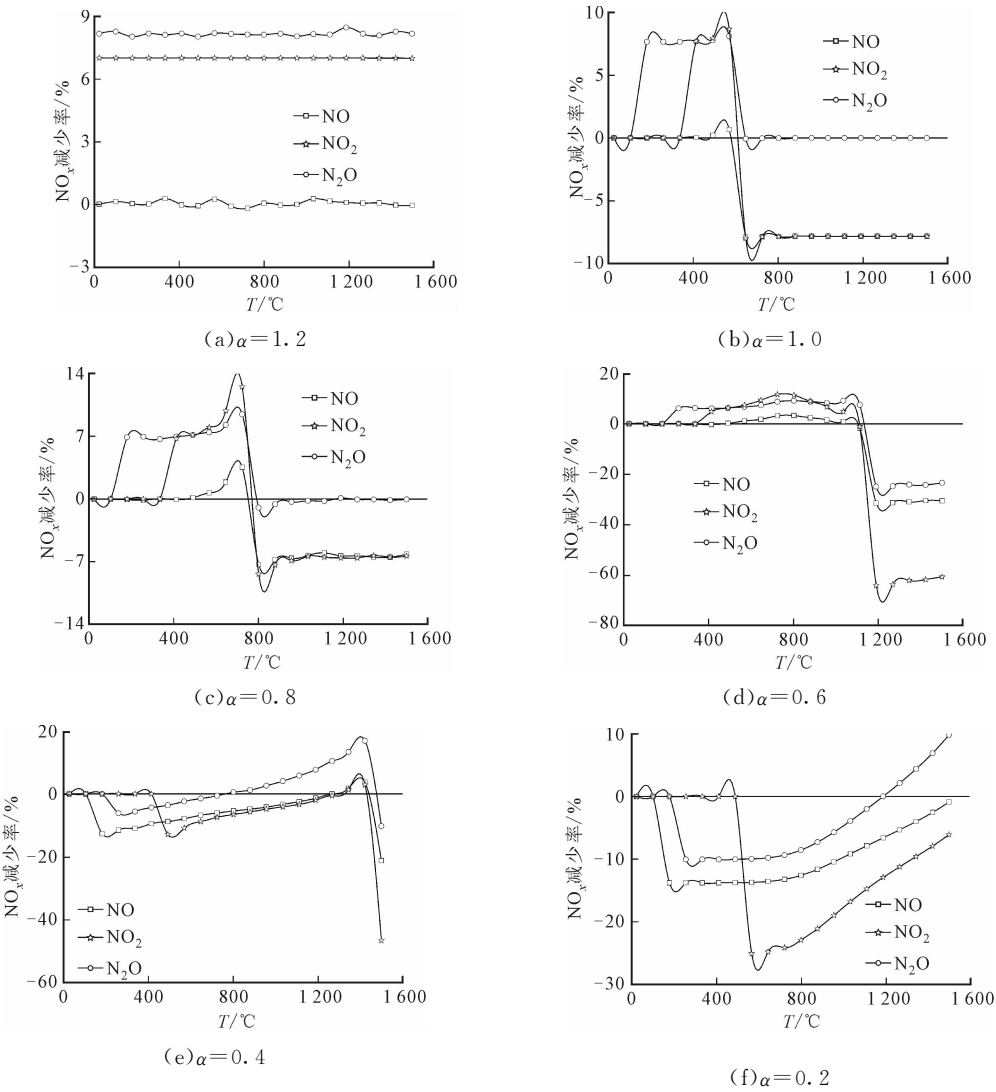


图 1 不同过量空气系数下 NO_x 减少率随温度的变化

以上计算结果表明,当过量空气系数在 0.6~0.8 之间、温度在 700~800 °C 时,采用向燃烧体系中加入高温水蒸气的方法可以一定程度上抑制 NO_x 的生成, NO 生成量可减少约 5%, NO_2 和 N_2O 可减少约 10%。温度过低或者过高反而会促进 NO_x 生成,但这一结果不涉及动力学因素,还需通过实验加以分析以及修正。

2.2 水蒸气含量不同时平衡态气体组分之间的关系

这一节将在上一节热力学计算的基础上,分别研究当水蒸气体积分数 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 为 0%、30%、60% 和 90% 时 NO_x 生成量的变化并计算 NO_x 减少率,探究水蒸气浓度不同时平衡态气体组分与温度之间的关系。结果表明,不同过量空气系数下的结果十分相似,其中 $\alpha=0.6$ 时不同水蒸气含量的 NO_x 减少率的计算结果如图 2~图 4 所示。

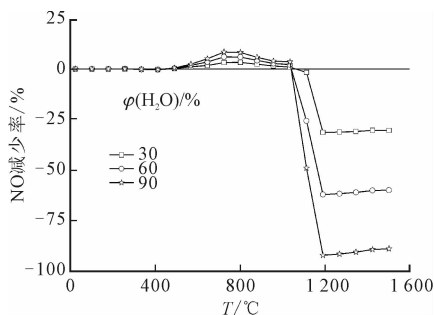


图 2 $\alpha=0.6$ 时不同水蒸气含量的 NO 减少率

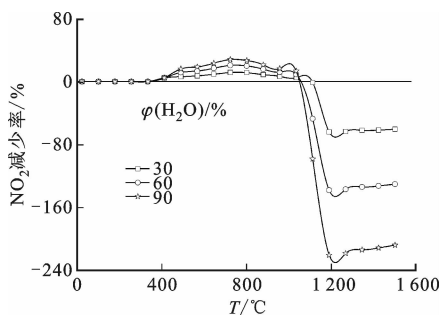


图 3 $\alpha=0.6$ 时不同水蒸气含量的 NO_2 减少率

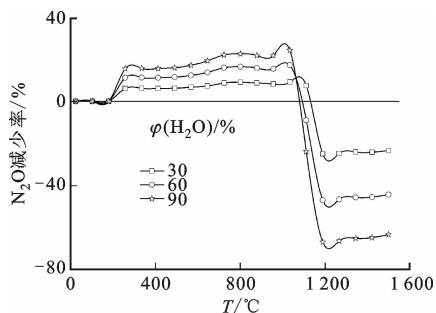


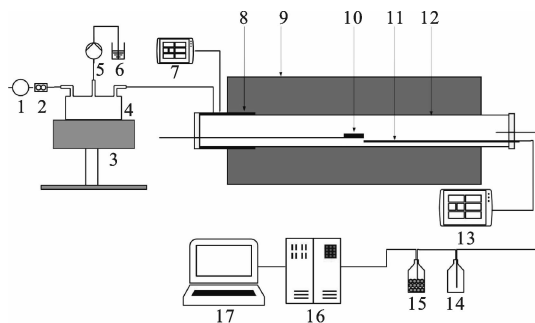
图 4 $\alpha=0.6$ 时不同水蒸气含量的 N_2O 减少率

由图 2~图 4 可知,当 $\alpha=0.6$ 时,随着水蒸气含量增加, NO 、 NO_2 和 N_2O 的减少率均成倍增加,高温水蒸气含量的增加可以增加 NO_x 促进或抑制的程度,但不影响促进或抑制效果本身。当 $\alpha=0.4$ 、 $\alpha=0.2$ 时,也表现出和 $\alpha=0.6$ 时一样的规律。

3 高温水蒸气氛围中煤燃烧特性的实验研究

3.1 高温水蒸气氛围煤燃烧固定床实验系统

本实验将 (1.0 ± 0.1) g 煤粉放置于高温管式炉中,通过加入不同配比的高温水蒸气和空气的混合气体,在 600~1 100 °C 的温度区间内燃烧煤粉,将出口烟气除水后测试 NO_x 的体积分数,考察高温水蒸气的加入对 NO_x 生成的影响。高温水蒸气氛围煤燃烧固定床实验系统如图 5 所示。



1:气泵;2:玻璃转子流量计;3:电子万用炉;4:水蒸气发生器;
5:蠕动泵;6:蒸馏水;7:伴热带温控仪;8:伴热带;9:真空管式炉;10:石英舟;11:热电偶;12:石英管;13:温控仪;
14:冷凝瓶;15:干燥瓶;16:烟气分析仪;17:计算机

图 5 高温水蒸气氛围煤燃烧固定床实验系统图

3.1.1 煤燃烧特性基础实验系统 煤燃烧特性基础实验系统是燃煤过程中重要的实验段。在高温管式炉中央的刚玉管内放置了一段内径为 36 mm 的石英管。使用长度等于管式炉恒温段(80 mm)的石英舟来盛放煤粉,每次煤粉用量为 (1.0 ± 0.1) g,平铺于石英舟底部,且石英舟只有一端挡板,尽量增加煤粉与空气的接触面积以保证燃烧条件的一致性。实验时待气体流量稳定后,用炉钩将石英舟送至管式炉恒温段,并快速将石英管入口处用硅胶塞塞紧。

3.1.2 水蒸气和空气供给系统 使用自制的水蒸气发生器产生指定流量的水蒸气并与空气混合后送入管式炉。水蒸气发生器由石英材料制成,在底面直径 120 mm、高 50 mm 的石英空腔上部开 3 个口,由电子万用炉加热 5 min 后,整体温度水平提高至 500 °C 以上,此时通过气泵向左端进气口内通入流量为 1 000 mL/min 的空气;同时通过蠕动泵向中

部进水口滴入蒸馏水,流量根据实验工况进行调节,范围是 0~0.226 mL/min,由于水蒸气发生器空腔内温度水平很高,水进入空腔后立刻蒸发为水蒸气,与左端进气口通入的空气混合后由右端出口送入管式炉中。石英管外壁从入口处至 30 cm 处缠绕伴热带,保证管式炉内低温段的温度在 100 ℃ 以上,以防止冷凝。

水蒸气流量的调节方法如下:假设实验中要求 600 ℃ 的反应气氛,水蒸气体积分数为 30%,以通入实验系统的空气体积流量为基准进行计算,可以得到水蒸气的体积流量为 300 mL/min。按照温度为 600 ℃、压强为 0.101 MPa 查询水蒸气热力性质表,得到水蒸气比体积为 3.975 m³/kg。所需的蒸馏水流量为 300/3.975×0.001=0.075 mL/min。

由于空气的流量为 1 000 mL/min,各工况的空气中 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 30%、60%、90%,石英管内径为 36 mm,则实验段横掠气速为 1.3、1.6、1.9 cm/s。由于气体流速很小,可认为实验段温度不受气流的影响,且煤粉与空气反应时混合气体的温度已加热至实验段温度。

3.1.3 燃烧特性测量系统 本实验使用 Gasmet FTIR Dx 4000 便携式气体分析仪进行烟气成分的测量,该设备对烟气成分可以进行没有延时的连续测量,且精度较高。由于冷凝水会损害烟气分析仪,因此尾部烟气先经过冷凝瓶冷凝,再经干燥瓶后通入烟气分析仪测量。

为了防止 NO₂ 和冷凝瓶中的冷凝水反应生成 NO,每次实验工况结束后更换一个干燥的冷凝瓶,以保证 NO₂ 和 H₂O 反应主要为在实验系统中与水蒸气的反应;干燥瓶中的干燥剂选用中性的无水 CaCl₂,以保证其不与气体组分反应。

GASMET FTIR Dx4000 便携式气体分析仪根据气体对红外光吸收的原理进行设计,被分析的气体样品在气室中被连续波长的一束红外光聚焦照射,若气体分子的某个基团自有振动频率跟照射的红外光频率刚好一致,两者就会发生共振,此频率的红外光线就会被样品分子基团吸收,并在红外光图谱中体现。根据图谱中此频率的吸收峰位置、形状和数目,可以对被测气体样品进行定性分析,利用吸收峰的峰面积和峰高度则能够对气体样品进行定量分析^[17]。

本实验主要测量进出口气体中 NO、NO₂、N₂O 等气体的体积分数,以获得不同工况下高温水蒸气对 NO_x 的抑制效果,同时通过监测 CO 和 CO₂ 含量

来判断煤粉是否完全燃烧。

3.2 高温水蒸气氛围中煤燃烧特性的实验结果

用 NO、NO₂ 和 N₂O 在整个生成物气氛中的体积分数 $\varphi(\text{NO})$ 、 $\varphi(\text{NO}_2)$ 、 $\varphi(\text{N}_2\text{O})$ 表示 NO_x 生成量,各实验工况的结果如图 6~9 所示。

如图 6 所示,600 ℃ 时空气气氛中加入水蒸气使得 NO₂ 的生成量存在不同程度的增加。600 ℃ 时各工况 $\varphi(\text{NO})$ 和 $\varphi(\text{N}_2\text{O})$ 基本为 0,这是因为在烟气测量系统内 NO 被氧化为 NO₂,而煤燃烧过程中生成的 N₂O 本身很少。由此可见,当燃烧温度为 600 ℃ 时,采用添加高温水蒸气的方式反而促进了 NO_x 的生成。

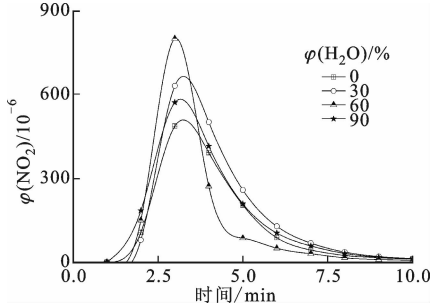
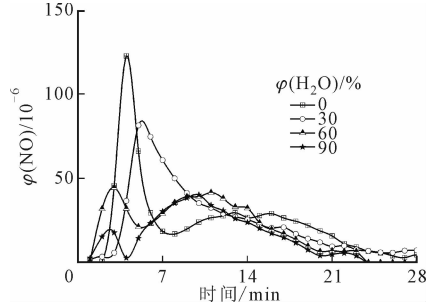
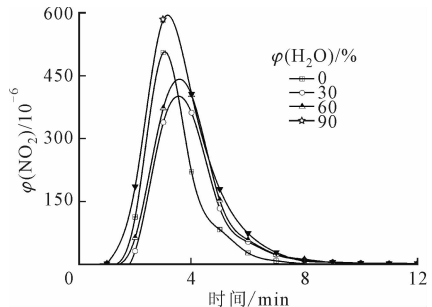


图 6 600 ℃ 时 $\varphi(\text{NO}_2)$ 随时间的变化

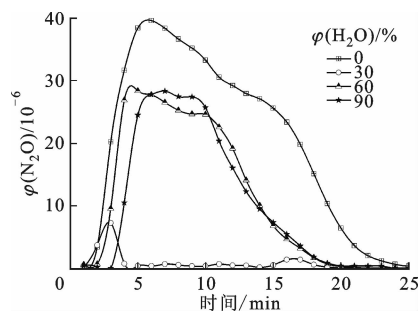
如图 7 所示,700 ℃ 时水蒸气的加入抑制了 NO 的生成。就峰值看,随 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 增加, $\varphi(\text{NO})$ 降低,其中 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 为 60% 和 90% 时, $\varphi(\text{NO})$ 降低了 62.5%。 $\varphi(\text{NO}_2)$ 随水蒸气的加入并无明显变化,而 $\varphi(\text{N}_2\text{O})$ 明显降低。在 800 ℃ 工况时也观察到各个



(a) $\varphi(\text{NO})$ 随时间的变化

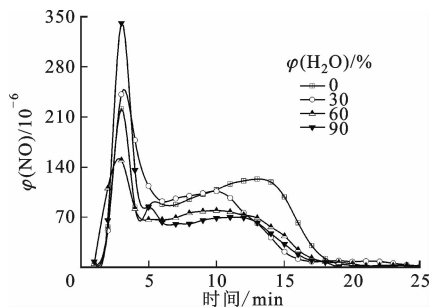
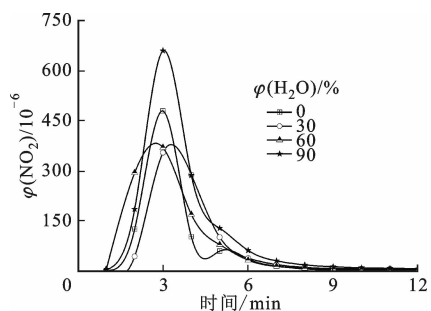
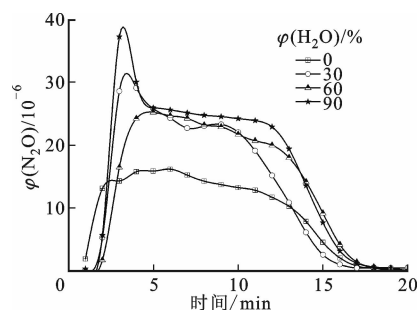


(b) $\varphi(\text{NO}_2)$ 随时间的变化

(c) $\varphi(\text{N}_2\text{O})$ 随时间的变化图7 700 °C 时 NO_x 生成量随时间的变化

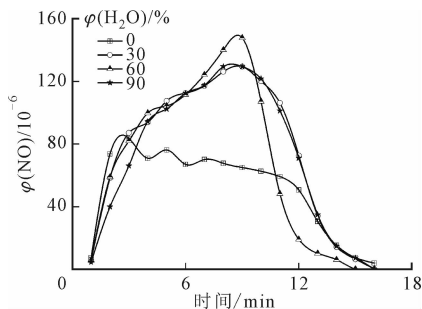
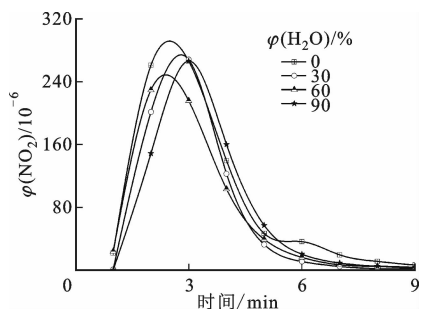
水蒸气含量下 NO_x 生成量均有所降低的实验现象。

如图8所示,温度为900 °C、 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 为60%时, NO 生成量明显降低, NO_2 生成量也有一定程度降低, N_2O 生成量有所提高,但由于 N_2O 所占比例很小,所以影响也较小。这说明900 °C 时通过加入一定浓度高温水蒸气可以抑制 NO_x 的生成,但需要严格

(a) $\varphi(\text{NO})$ 随时间的变化(b) $\varphi(\text{NO}_2)$ 随时间的变化(c) $\varphi(\text{N}_2\text{O})$ 随时间的变化图8 900 °C 时 NO_x 生成量随时间的变化

控制水蒸气的含量。当温度为1 000 °C 时, $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 为30% 时,高温水蒸气对 NO_x 生成起到了抑制作用。

如图9所示,温度为1 100 °C 时,水蒸气的加入使得 NO_2 生成量略有降低,但 NO 生成量显著增加。因此,当燃烧温度为1 100 °C 时,采用添加高温水蒸气的方式反而促进了 NO_x 的生成,这可能是因为高温下水蒸气呈现出了一定程度的氧化性。

(a) $\varphi(\text{NO})$ 随时间的变化(b) $\varphi(\text{NO}_2)$ 随时间的变化图9 1 100 °C 时 NO_x 生成量随时间的变化

总结上述实验结果,发现在700~1 000 °C 时加入高温水蒸气能够达到明显的 NO_x 抑制效果。700 °C 和800 °C 时,加入高温水蒸气含量不同的混合气体 NO 、 NO_2 、 N_2O 都产生了抑制,但抑制作用随水蒸气含量的变化并无明显规律。当温度上升到900~1 000 °C 时,高温水蒸气抑制 NO_x 生成的能力对水蒸气含量存在要求。此外,温度达到1 100 °C 时,高温水蒸气的加入反而对 NO_x 生成体现出了促进作用。

3.3 高温水蒸气氛围中煤燃烧特性实验误差分析

本实验可能存在的误差如下。①由于燃烧可能导致气流不稳定,同时烟气分析仪的测量本身存在系统误差,可能导致气体生成量测量不准确。一方面每分钟采集12个数据求取平均值,另一方面同一工况进行多次实验,取误差不超过10%的两次重复性实验中的一次进行记录。②煤粉采用固定床燃烧的方式,煤粉参与反应时在石英舟内放置,局部堆砌可能造成燃烧不充分。因此,根据恒温段长度定制

80 mm 只有一端挡板的石英舟,尽量增加煤粉与空气的接触。③由于水蒸气发生系统为自行设计的系统,存在精度不够高的问题,可能实际的水蒸气流量与实验设定的水蒸气流量存在较大误差。因此,在实验进行的过程中,水蒸气体积分数设置为 0%、30%、60%、90%,以使得相邻两个工况之间水蒸气浓度差别较大。

3.4 实验结果与计算结果对比

高温水蒸气氛围中煤燃烧热力学计算结果表明,在 700~800 °C 的温度区间内,高温水蒸气对 NO_x 存在抑制作用;实验结果表明,700~900 °C 温度区间内高温水蒸气加入对 NO_x 生成有较好的抑制作用,两者体现出比较好的重合性。这是因为温度过低时,参与反应的水蒸气活性不高,无法发挥作用,温度过高时水蒸气又表现出较强的氧化性,从而使得含氮化合物被氧化为 NO_x 。实验结果中高温水蒸气的加入对 NO_x 生成的抑制作用明显高于计算结果。这可能由于在实际燃烧过程中停留时间往往为有限数值,而热力学计算是在假设反应时间趋于无穷大的条件下得到的结果,忽略了化学反应动力学的影响。反应初期水蒸气离解反应生成的 H 和 OH 自由基可与 HCN 反应抑制其氧化,在后期反而促进 HCN 和 NH_3 向 NH_1 、 NH_2 等基团的分解,这些基团极易生成 NO。在计算过程中有充分的时间进行后期反应,使得 NO_x 抑制效果大打折扣。即使如此,高温水蒸气的加入在宏观上仍体现出对 NO_x 的抑制作用。

计算结果表明,燃烧气氛中高温水蒸气的含量增加, NO_x 减少率增加,而实验结果中并没有明显观察到与水蒸气含量有关的规律。不同温度下,随着水蒸气含量的增加, NO_x 生成量也呈现出不同的变化,这可能是因为温度不同水蒸气影响燃烧的机理不同,或不同水蒸气含量下反应的路径发生了改变。

4 结 论

从热力学计算出发,本文研究了加入高温水蒸气后系统中可能发生的反应,并进行了热力学平衡态组分计算,同时利用高温水蒸气氛围煤燃烧固定床实验系统,探讨了燃烧气氛中高温水蒸气含量对燃烧生成 NO_x 的影响,通过计算和实验结果得到以下结论。

(1)根据原子守恒和吉布斯自由能判据对加入高温水蒸气后煤燃烧过程可能发生的反应进行推测,发现 HCN 和 NH_3 被 H_2O 氧化为 N_2 的反应在

较宽的温度区间下均可正向自发进行,且 N_2 生成量比较可观。

(2)平衡组分计算中发现当过量空气系数在 0.6~0.8 之间、温度在 700~800 °C 时,采用向燃烧体系中加入高温水蒸气的方法可以抑制 NO_x 生成,而温度过低或过高时均会促进 NO_x 生成。高温水蒸气的含量增加可以增强 NO_x 促进或抑制的程度,但不影响促进或抑制效果本身。

(3)实验结果表明:700 °C 和 800 °C 下加入不同水蒸气含量的混合气体对于 NO、 NO_2 、 N_2O 都产生了抑制。900~1 000 °C 时高温水蒸气抑制 NO_x 生成的能力对水蒸气含量存在要求。温度达到 1 100 °C 时,加入不同水蒸气含量的混合气体会促进 NO_x 生成。

(4)计算结果和实验结果表明:700~900 °C 时,加入高温水蒸气可以抑制 NO_x 生成,且实验结果的抑制效果明显优于计算结果,但计算结果中表现的由于水蒸气含量增加产生的 NO_x 促进或抑制的放大效果并未在实验中体现。

参考文献:

- [1] 翁非. 中国能源结构特征及发展前瞻 [J]. 经济视角 (下旬刊), 2012(3): 90-92.
- [2] 顾卫荣,周明吉. 火电厂烟气脱硝国内市场分析 [J]. 化工进展, 2012, 31(11): 2581-2585.
GU Weirong, ZHOU Mingji. Denitrification industry of power plant [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(11): 2581-2585.
- [3] TIGGES K D, LEISSE A, LASTAUS D, et al. The development of low pollutant Pulverized-fuel firing systems [J]. VGB Kraftwerkstechnik English Version, 1996, 76(5): 358-363.
- [4] BLEVINS L G, ROBY R J. An experimental study of NO_x reduction in laminar diffusion flames by addition of high levels of steam [C]// Proceedings of the 1995 International Gas and Aeroengine Congress and Exposition. New York, USA: ASME, 1995: V003T06A-054.
- [5] CAI Lei, ZOU Chun, GUAN Yanwen, et al. Effect of steam on ignition of pulverized coal particles in oxy-fuel combustion in a drop tube furnace [J]. Fuel, 2016, 182: 958-966.
- [6] GIL M V, RIAZA J, ÁLVAREZ L, et al. A study of oxy-coal combustion with steam addition and biomass blending by thermogravimetric analysis [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(1): 49-

- 55.
- [7] ZHANG Liang, ZOU Chun, WU Di, et al. A study of coal chars combustion in O_2/H_2O mixtures by thermogravimetric analysis [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(2): 995-1005.
- [8] ACUTE A, LVAREZ L, RIAZA J, et al. NO emissions in oxy-coal combustion with the addition of steam in an entrained flow reactor [J]. Greenhouse Gases Science and Technology, 2011, 1(2): 180-190.
- [9] 武洋仿, 景晓霞, 孙鸿, 等. 煤种及气氛对煤热解中 NH_3 和 HCN 释放的影响 [J]. 山西化工, 2008, 28(1): 18-20.
WU Yangfang, JING Xiaoxia, SUN Hong, et al. Effect of coal and reaction gas on NH_3 released during coal pyrolysis [J]. Shanxi Chemical Industry, 2008, 28(1): 18-20.
- [10] 苟湘, 周俊虎, 周志军, 等. 水蒸气对煤粉燃烧生成 NO 的影响 [J]. 热力发电, 2007, 36(10): 4-8.
GOU Xiang, ZHOU Junhu, ZHOU Zhijun, et al. The influence of water vapor upon formation of NO in combustion of pulverized coal [J]. Thermal Power Generation, 2007, 36(10): 4-8.
- [11] 田路泞, 陈振辉, 王贤华, 等. 水蒸气和石灰石对流化床富氧燃烧 NO 的影响 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(8): 95-99.
TIAN Luning, CHEN Zhenfeng, WANG Xianhua, et al. Effect of steam and limestone on NO during oxy-fuel fluidized bed combustion [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2014, 42(8): 95-99.
- [12] 陈移峰. 生物质与煤矸石混合热解与燃烧特性实验研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2007: 33-34.
- [13] 杨波. 煤焦水蒸气气化过程中含 N 气体产物的析出特性 [J]. 能源研究与管理, 2013(3): 29-31.
YANG Bo. Formation of N-containing gas-phase species from char gasification in steam [J]. Energy Research and Management, 2013(3): 29-31.
- [14] 葛华才, 袁高清, 彭程. 物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 35-36.
- [15] 刘艳华, 车得福, 李荫堂, 等. X 射线光电子能谱确定铜川煤及其焦中氮的形态 [J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(7): 661-665.
LIU Yanhua, CHE Defu, Li Yintang, et al. X-ray photoelectron spectroscopy determination of the forms of nitrogen in Tongchuan coal and its chars [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2001, 35(7): 661-665.
- [16] 赵科, 谭厚章, 周屈兰, 等. 煤的模型化合物热解过程中 HCN、 NH_3 的逸出规律 [J]. 热能动力工程, 2004, 19(3): 246-248.
ZHAO Ke, TAN Houzhang, ZHOU Qulan, et al. The law of HCN and NH_3 escape during the pyrolysis of model compounds of coal [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2004, 19(3): 246-248.
- [17] 毕勇. Gasmet 便携式傅里叶变换红外气体分析仪及其在环境应急监测中的应用 [J]. 现代科学仪器, 2011(4): 90-92.
BI Yong. Gasmet handy Fourier transform infrared spectrometer and application examples in environmental emergency monitoring [J]. Modern Scientific Instruments, 2011(4): 90-92.

[本刊相关文献链接]

- 汪映, 白元启, 王鹏, 等. 高辛烷值组分对正庚烷着火燃烧特性的影响. 2018, 52(11): 30-36. [doi:10.7652/xjtuxb201811005]
- 刘璐萱, 李志刚, 李军. 进口端壁不重合对跨声速透平叶栅端壁流动和传热特性影响的研究. 2018, 52(11): 37-44. [doi:10.7652/xjtuxb201811006]
- 何子奇, 高忠权, 贾伟东, 等. 低频交流电场对甲烷/空气预混火焰影响的机理研究. 2018, 52(11): 45-50. [doi:10.7652/xjtuxb201811007]
- 冯雪佳, 王顺森. 在煤富氧燃烧下的超临界 CO_2 再压缩循环的热力学分析. 2018, 52(11): 100-105. [doi:10.7652/xjtuxb201811015]
- 马志豪, 贾义, 陈占耀, 等. 燃料在亚/超临界环境下的喷射现象学研究. 2018, 52(9): 127-133. [doi:10.7652/xjtuxb201809017]
- 陶子宸, 王长安, 王鹏乾, 等. 半焦富氧燃烧扩散效应研究. 2018, 52(9): 155-161. [doi:10.7652/xjtuxb201809021]
- 邢超, 张晓明, 赵亚琳, 等. 利用图像信息熵差检测炉渣碳质量分数. 2018, 52(8): 49-53. [doi:10.7652/xjtuxb201808008]
- 王振林, 李祥晟, 庄士超, 等. 旋进涡核与火焰面耦合作用对燃烧稳定性影响的数值研究. 2018, 52(7): 60-67. [doi:10.7652/xjtuxb201807009]
- 孟浩, 杨猛, 何子奇玲, 等. 正直流电场对球形火焰影响的机理分析. 2018, 52(7): 68-73. [doi:10.7652/xjtuxb201807010]
- 张焯苗, 李倩倩, 闫治宇, 等. 异辛烷掺混乙醇在高温下层流预混燃烧特性的研究. 2018, 52(7): 74-79. [doi:10.7652/xjtuxb201807011]

(编辑 武红江)